

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES PHOSPHORS 90<sup>1</sup> 1,2,3-TRIPHENYLTRIPHOSPHAN

M. Baudler<sup>a</sup>; G. Reuschenbach<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, Greinstraße 6, Köln 41

**To cite this Article** Baudler, M. and Reuschenbach, G.(1980) 'BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES PHOSPHORS 90<sup>1</sup> 1,2,3-TRIPHENYLTRIPHOSPHAN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 9: 1, 81 – 85

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648008078222

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078222>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES PHOSPHORS 90<sup>1</sup> 1,2,3-TRIPHENYLTRIPHOSPHAN

M. BAUDLER und G. REUSCHENBACH

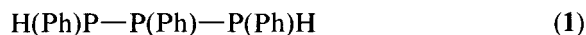
Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

(Received November 11, 1979)

Bei der Alkoholyse von 1,2,3-Triphenyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-triphosphan,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{PPh})_3$ , entsteht als Hauptprodukt die Titelverbindung **1**. Das Triphosphan ist in Lösung unterhalb von  $-30^\circ\text{C}$  verhältnismäßig beständig. Bei Raumtemperatur disproportioniert **1** in  $\text{PhPH}_2$ ,  $\text{H}_2(\text{PPh})_2$  und  $(\text{PPh})_3$ , wobei als Zwischenprodukte auch höhere Homologe der Reihe  $\text{H}_2(\text{PPh})_n$  gebildet werden. Die betreffenden Umlagerungen erfolgen nach einem Vierzentrenmechanismus unter bevorzugter Beteiligung von P—P-Bindungen. In Lösung bildet **1** die drei Diastereomeren **1a** (*threo/threo*), **1b** (*threo/erythro*) und **1c** (*erythro/erythro*) im Verhältnis von etwa 3 : 4 : 1. Ihre Zuordnung zu den  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch beobachteten Spinsystemen ergibt sich aufgrund der Diederwinkelabhängigkeit der  $^1\text{J}_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten sowie aus dem Isomerenverhältnis unmittelbar nach der stereospezifischen Solvolysereaktion.

The title compound **1** is formed as the main product of alcoholysis of 1,2,3-triphenyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-triphosphane,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{PPh})_3$ . The triphosphane is relatively stable in solution below  $-30^\circ\text{C}$ . At room temperature, **1** disproportionates yielding  $\text{PhPH}_2$ ,  $\text{H}_2(\text{PPh})_2$  and  $(\text{PPh})_3$ . These rearrangements take place via a four-membered transition state preferentially involving P—P-bonds. In solution **1** forms the three diastereomers **1a** (*threo-threo*), **1b** (*threo/erythro*), and **1c** (*erythro/erythro*) in a ratio of about 3 : 4 : 1. Their correlation to the  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopically observed spin systems results from the dependence of the  $^1\text{J}_{\text{PP}}$ -coupling constants on dihedral angles and from the ratio of the isomers immediately after the stereospecific solvolysis.

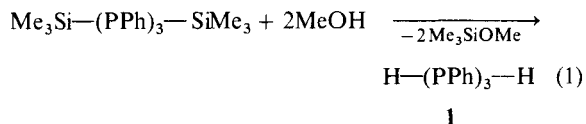
Die Disproportionierung von 1,2-Diphenyldiphosphan,  $\text{H}(\text{Ph})\text{P}—\text{P}(\text{Ph})\text{H}$ , führt, wie wir kürzlich berichtet haben,<sup>2</sup> im ersten Reaktionsschritt zur Bildung von 1,2,3-Triphenyltriphosphan,



Die bei Raumtemperatur in Lösung unbeständige Verbindung **1** konnte im Gemisch mit anderen Phenylphosphanen  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch identifiziert werden.<sup>3</sup> Nach der Synthese von 1,2,3-Triphenyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-triphosphan,  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Ph})\text{P}—\text{P}(\text{Ph})—\text{P}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ ,<sup>4</sup> bestand jetzt die Möglichkeit, das Triphosphan **1** in Analogie zur Darstellung von 1,2-Diphenyldiphosphan<sup>2</sup> aus 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)-diphosphan<sup>5</sup> gleichfalls gezielt durch Alkoholyse der entsprechenden Silylverbindung zu gewinnen und näher zu charakterisieren. Im Rahmen unserer Untersuchungen über Phenylphosphate offenkettiger und cyclischer Struktur<sup>2,3,6,7</sup> interessierte insbesondere das Disproportionierungsverhalten von **1**, das einen Vergleich der Reaktivität von P—P- und P—H-Bindungen bei derartigen Umlagerungen von  $\alpha,\omega$ -PH-substituierten Organylphosphanen ermöglichen sollte.

### DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON **1**

1,2,3-Triphenyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-triphosphan reagiert bei Raumtemperatur in *n*-Pentan, Toluol oder Tetrahydrofuran mit Methanol gemäß Gl. (1) zum Triphosphan **1**:



Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch bestimmte Ausbeute an **1** beträgt 95 Prozent des eingesetzten Phosphors. Als Verunreinigungen liegen infolge der unmittelbar eintretenden Disproportionierung von **1** noch  $\text{H}_2(\text{PPh})_2$  und höhere homologe Phenylphosphate  $\text{H}—(\text{PPh})_n—\text{H}$  ( $n > 3$ ) vor.

Die Alkoholysegeschwindigkeit ist deutlich vom pH-Wert abhängig. Während mit reinem Methanol unterhalb von  $-20^\circ\text{C}$  keine Umsetzung mehr erfolgt, ergibt 1 %ige methanolische Salzsäure noch bei  $-60^\circ\text{C}$  rasch eine vollständige Solvolyse, die jedoch unter der Protonenkatalyse gleichzeitig mit einer weitgehenden Zersetzung von **1** in

Downloaded At: 12:20 30 January 2011

Downloaded At: 12:20 30 January 2011

Downloaded At: 12:20 30 January 2011

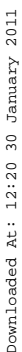
## Downloaded At: 12:20 30 January 2011

Downloaded At: 12:20 30 January 2011

Downloaded At: 12:20 30 January 2011

Downloaded At: 12:20 30 January 2011

Downloaded At: 12:20 30 January 2011



Downloaded At: 12:20 30 January 2011

Downloaded At: 12:20 30 January 2011

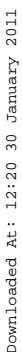


TABELLE I

$^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter<sup>a</sup> von  $\text{H}(\text{Ph})\text{P}-\text{P}(\text{Ph})-\text{P}(\text{Ph})\text{H}$  (**1**), Gemisch der Isomere **1a–1c** in THF (25 %) bei 223 K

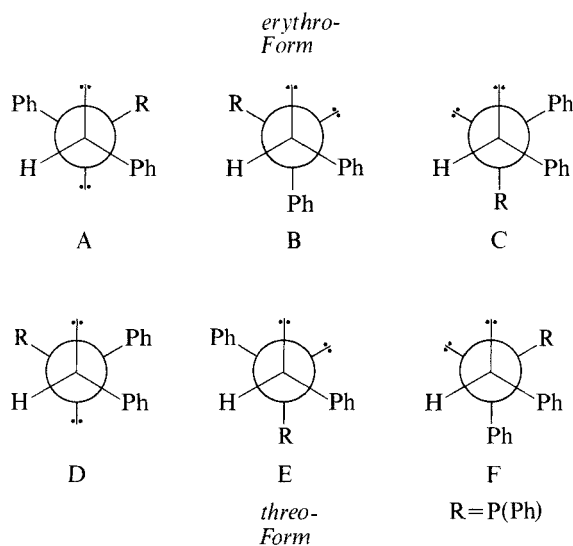
Isomer	$\delta(\text{P}^1)$	$\delta(\text{P}^2)$	$\delta(\text{P}^3)$	$J_{12}$	$J_{13}$	$J_{23}$
<b>1a</b> ( $\text{A}_2\text{B}$ )	–62.8	–53.1	–62.8	–199.9	–	–199.9
<b>1b</b> ( $\text{ABC}$ )	–71.9	–48.7	–62.4	–213.1	+54.6	–240.5
<b>1c</b> ( $\text{A}_2\text{B}$ )	–67.7	–50.8	–67.7	–237.7	–	–237.7

<sup>a</sup>  $\delta$ -Werte gegen 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (negatives Vorzeichen für Hochfeldverschiebung); Kopplungskonstanten in Hz (Vorzeichen unter Voraussetzung negativer  $^1\text{J}_{\text{P}(\text{III})\text{P}(\text{III})}$ -Kopplungen<sup>10</sup>).

Berücksichtigung der relativen Isomerenhäufigkeit (**1a**: **1b**: **1c**  $\approx$  3:4:1; statistisch: 1:2:1) simulierten Einzelspektren sowie das daraus durch Superposition gewonnene Gesamtspektrum dem experimentellen Spektrum gegenübergestellt.

Die Zuordnung der beiden  $\text{A}_2\text{B}$ -Systeme zu den betreffenden Diastereomeren ergibt sich aus folgendem: Offensichtlich besteht ein signifikanter Zusammenhang zwischen  $^1\text{J}_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante und Konfiguration, der—wie bei der Silylverbindung  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{PPh})_3$ —auf der bekannten Abhängigkeit der  $^1\text{J}_{\text{PP}}$ -Kopplung vom Diederwinkel zwischen den freien Elektronenpaaren benachbarter P-Atome<sup>11–14</sup> beruht. Eine betragsmäßig kleine Kopplung entspricht demnach einer *trans*- und eine betragsmäßig große Kopplung einer *gauche*-Stellung der freien Elektronenpaare.

Eine *erythro*- bzw. *threo*-konfigurierte Molekülhälfte von **1** kann jeweils in drei Konformationen vorliegen (A–F):



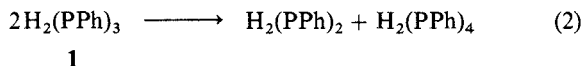
Wie ersichtlich, sind die sterischen Wechselwirkungen zwischen den Substituenten in B und D am geringsten, da in diesen Rotameren der großvolumige  $\text{P}(\text{Ph})\text{H}$ -Rest und die Phenylgruppe am benachbarten P-Atom *trans*-ständig sind. B und D sollten daher im zeitlichen Mittel eine erhöhte Population aufweisen. Hieraus ergibt sich im vorliegenden Fall:  $|^1\text{J}_{\text{PP}}(\text{threo})| < |^1\text{J}_{\text{PP}}(\text{erythro})|$ . Dementsprechend ist das  $\text{A}_2\text{B}$ -System mit der betragsmäßig kleinen  $^1\text{J}_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante dem *threo*/*threo*-Isomer **1a** und das mit der betragsmäßig großen Kopplung dem *erythro*/*erythro*-Isomer **1c** zuzuordnen. Analog ist in **1b** der Molekülteil mit dem kleineren Absolutwert für  $^1\text{J}_{\text{PP}}$  *threo*- und derjenige mit dem größeren Wert *erythro*-konfiguriert.<sup>15</sup>

Die gleiche Zuordnung der Spinsysteme ergibt sich aus dem Konzentrationsverhältnis der Isomeren unmittelbar nach der Solvolysereaktion (**1a**: **1b**: **1c**  $\approx$  12:4:1). Erst durch Inversionsvorgänge an den P-Atomen stellt sich anschließend innerhalb von etwa 30 Minuten die in Abbildung 1 gezeigte Verteilung (3:4:1) ein. Da die anfangs beobachtete Häufigkeitsabstufung nahezu dem Isomerenverhältnis im  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{PPh})_3$  (*erythro*/*erythro*: *erythro*/*threo*: *threo*/*threo*  $\approx$  8:3:1) entspricht, ist ein stereospezifischer Reaktionsverlauf anzunehmen. Die starke Abhängigkeit der Solvolysengeschwindigkeit vom pH-Wert weist darauf hin, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine Protonierung am freien Elektronenpaar des P-Atoms stattfindet. Nach Abspaltung der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe hat dies notwendigerweise eine Konfigurationsumkehr zur Folge. Dadurch wird eine *erythro*(*threo*)- in eine *threo*(*erythro*)-konfigurierte Molekülhälfte überführt. Das intensitätsstarke  $\text{A}_2\text{B}$ -System muß demnach der *threo*/*threo*-Form **1a** und das schwächere  $\text{A}_2\text{B}$ -System der *erythro*/*erythro*-Form **1c** entsprechen.

## ZUR DISPROPORTIONIERUNG VON 1

Den Zerfall von  $\text{H}_2(\text{PPh})_2$  in ein Gemisch kettenförmiger und cyclischer Phenylphosphane haben wir bereits eingehend untersucht.<sup>2</sup> Reaktionsablauf und Produktverteilung stehen im Einklang mit einer Disproportionierung über einen Vierzentrenmechanismus zwischen zwei P—P-Bindungen oder einer P—P- und einer P—H-Bindung. Da 1 zeitweise eine wesentliche Komponente (maximal 50 Mol %) des gebildeten Phosphangemisches ist, war es von Interesse, auch die Disproportionierung von reinem 1 zu verfolgen. Dazu wurde eine frisch hergestellte 0,221 molare Lösung des Triphosphans in Toluol bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß aufbewahrt; die Bestimmung der Reaktionsprodukte sowie ihrer Konzentrationen erfolgte  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch.

Unmittelbar nach der Generierung von 1 durch Solvolyse beginnt der Zerfall in  $\text{H}_2(\text{PPh})_2$  und  $\text{H}_2(\text{PPh})_4$  gemäß Gl. (2):



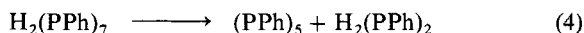
Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind jedoch nur die beiden Singulets von  $\text{H}_2(\text{PPh})_2$  zweifelsfrei nachzuweisen, während für das zunächst in äquimolaren Mengen vorliegende  $\text{H}_2(\text{PPh})_4$  infolge seines komplexen Spektrenhabitus (es sind insgesamt vier AA'BB'- und zwei ABCD-Systeme möglich) nur äußerst intensitätsschwache Signalgruppen beobachtbar sind. Das gebildete Tetraphosphan kann zudem mit 1 leicht unter Kettenverlängerung weiterreagieren (Gl. 3):



Die beständigen Disproportionierungsprodukte  $\text{PhPH}_2$  und  $(\text{PPh})_5$  sind erst nach zwei- bzw. fünfstündiger Reaktion nachweisbar. Der Diphosphan-Anteil erreicht nach etwa 50 Stunden ein Maximum, das weit über den Konzentrationen der übrigen Komponenten liegt. Die molaren Mengenverhältnisse betragen dann  $\text{PhPH}_2:\text{H}_2(\text{PPh})_2:\text{H}_2(\text{PPh})_3:(\text{PPh})_5 \approx 7:28:9:1$ . Tetraphenyltetraphosphan,  $\text{H}_2(\text{PPh})_4$ , und höhere Homologe, die zu diesem Zeitpunkt auch noch in der Reaktionslösung vorliegen, sind hierbei nicht berücksichtigt, da ihr Anteil nicht quantitativ bestimmt werden konnte. Nach 12 Tagen stellt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen den oben angegebenen Komponenten des Phosphangemisches

bei dem Konzentrationsverhältnis 12:7:2:6 ein, was der Bruttozusammensetzung  $\text{H}_{42}(\text{PPh})_{62} \approx \text{H}_2(\text{PPh})_3$  entspricht. Damit übereinstimmend werden dann im  $^{31}\text{P}$ -PFT-NMR Spektrum auch nach längerer Meßzeit kein  $\text{H}_2(\text{PPh})_4$  sowie länger-kettige Produkte mehr beobachtet.

Insgesamt bestätigen die experimentellen Befunde eindeutig, daß die Disproportionierung von 1 bimolekular—sehr wahrscheinlich über einen Vierzentrenmechanismus<sup>2</sup>—und nicht über freies Phenylphosphiniden,  $\bar{\text{P}}-\text{Ph}$ ,<sup>16</sup> erfolgt. Aufgrund der beobachteten Produktverteilung während und nach der Umlagerung von 1 ist anzunehmen, daß die einzelnen Reaktionsschritte bevorzugt zwischen zwei P—P-Bindungen ablaufen, während die Reaktion zwischen einer P—P- und einer P—H-Bindung offensichtlich nur eine untergeordnete Rolle spielt. Damit wird verständlich, daß 1 wesentlich schneller als  $\text{H}_2(\text{PPh})_2$  abgebaut wird, daß  $\text{PhPH}_2$  erst verhältnismäßig spät entsteht, und daß im Gleichgewichtszustand des Systems keine länger-kettigen Phosphane  $\text{H}_2(\text{PPh})_n$  ( $n > 3$ ) mehr vorliegen. Auch  $(\text{PPh})_5$  kann sich unter dieser Voraussetzung nur äußerst langsam bilden. Es sollte bevorzugt gemäß Gl. (4) aus



Heptaphosphan entstehen, das jedoch über die Zwischenstufen  $\text{H}_2(\text{PPh})_{4-6}$  aufgebaut werden muß, deren Konzentrationen mit wachsender Kettenlänge infolge zunehmender Zerfallsmöglichkeiten rasch abnehmen.

## DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Im Gegensatz zum 1,3-Dikalium-1,2,3-triphenyltriphosphid,  $\text{K}_2(\text{PPh})_3$ , dessen Solvolyse nur die Zersetzungsprodukte  $\text{PhPH}_2$  und  $(\text{PPh})_5$  ergibt,<sup>16</sup> ist  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{PPh})_3$  zur gezielten Darstellung von 1 geeignet. Da die freien Elektronenpaare der Triphosphankette in 1 jedoch durch die Phenylreste nicht ausreichend abgeschirmt werden, disproportioniert 1 ebenso wie das Hydrid  $\text{P}_3\text{H}_5$ <sup>17-20</sup> bereits bei Raumtemperatur über einen intermolekularen Vierzentrenmechanismus. Frühere Angaben<sup>21</sup> über die Darstellung und Eigenschaften von 1 (Schmp.: 113,5°C) bedürfen daher einer kritischen Überprüfung.

Bei Verbindung 1 ist ein deutlicher Substituenteneinfluß auf die  $^1\text{J}_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante und die Häufigkeitsabstufung der Isomeren vorhanden, der allerdings weniger signifikant als beim

$(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{PPh})_3$ <sup>4</sup> ist. Er tritt beim niederhomologen  $\text{H}_2(\text{PPh})_2$  nicht auf<sup>2, 22, 23</sup> und ist daher im wesentlichen auf den  $\text{P}(\text{Ph})\text{H}$ -Rest zurückzuführen, wobei insbesondere die sterische Wechselwirkung zwischen den endständigen Phenylgruppen eine Rolle spielen dürfte.

Die unterschiedlichen  $^1\text{J}_{\text{PP}}$ -Kopplungen von **1** zeigen, daß *gauche*- und *trans*-Konformationen benachbarter freier Elektronenpaare auftreten. Das Bestreben der freien Elektronenpaare, eine *gauche*-Stellung einzunehmen ("gauche-Effekt")<sup>24</sup> ist somit nicht der einzige konformationsbestimmende Faktor. Zusätzlich ist der sterische und/oder elektronische Substituenteneinfluß von Bedeutung, durch den bei *threo*-Konfiguration das Rotamerenverhältnis zugunsten der *trans*-Form verschoben wird.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Arbeiten wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und Ar-gesättigt.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum: Kernresonanzspektrometer HX 90 E der Fa. Bruker-Physik AG ( $^{31}\text{P}$ -Meßfrequenz: 36,434 MHz).

#### 1,2,3-Triphenyltriphosphan (**1**)

Zu 0,52 g (1,1 mmol)  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{PPh})_3$  in 5 ml Solvens (Toluol, Tetrahydrofuran oder Pentan) werden unter Rühren bei Raumtemperatur aus einer Spritze 0,071 g (2,2 mmol) MeOH gegeben. Die Reaktionslösung wird nach etwa 30 s auf  $-78^\circ\text{C}$  abgeschreckt. Der  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch bestimmte Anteil an **1** beträgt ca. 95 % des Gesamtphosphors.

Tetrahydrofuran und Pentan lassen sich bei Temperaturen zwischen  $-40$  und  $-50^\circ\text{C}$  im Vakuum abziehen. Es verbleibt ein hochviskoser, farbloser Rückstand, der zu etwa 50 % aus **1** und zu je 25 % aus  $\text{H}_2(\text{PPh})_4$  und  $\text{H}_2(\text{PPh})_2$  besteht.

#### LITERATUR UND BEMERKUNGEN

89. Mitteilung: H. Bock, H. Müller, A. Semkow und M. Baudler, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- M. Baudler, B. Carlsohn, D. Koch und P. K. Medda, *Chem. Ber.*, **111**, 1210 (1978).
- M. Baudler, D. Koch und B. Carlsohn, *Chem. Ber.*, **111**, 1217 (1978).
- M. Baudler, G. Reuschenbach und D. Koch, *Chem. Ber.*, im Druck.
- M. Baudler, M. Hallab, A. Zarkadas und E. Tolls, *Chem. Ber.*, **106**, 3962 (1973).
- M. Baudler, B. Carlsohn, B. Kloth und D. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **432**, 67 (1977).
- M. Baudler, B. Carlsohn, W. Böhm und G. Reuschenbach, *Z. Naturforsch.*, **B31**, 558 (1976).
- M. Baudler und G. Reuschenbach, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- Die Abweichungen der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von den früher publizierten Daten<sup>3</sup> sind auf die unterschiedliche Meßtemperatur und veränderte Probenzusammensetzung zurückzuführen.
- E. G. Finer und R. K. Harris, *Progr. Nucl. Magn. Resonance Spectroscopy* **6**, 61 (1971).
- A. H. Cowley und W. D. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1917 (1969).
- J. P. Albrand, D. Gagnaire und J. B. Robert, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6498 (1973), **96**, 1643 (1974).
- J. P. Albrand und J. B. Robert, *J.C.S. Chem. Commun.*, **1974**, 644.
- J. P. Albrand, H. Faucher, D. Gagnaire und J. B. Robert, *Chem. Phys. Letters*, **38**, 521 (1976).
- Die  $\delta$ -Werte von  $\text{P}^1$  und  $\text{P}^3$  in **1a–1c** legen eine umgekehrte Konfigurationszuordnung nahe; sie erscheint jedoch vergleichsweise unsicher, da nicht bekannt ist, welchen Einfluß Konfiguration und Konformation des restlichen Molekülteils auf das jeweilige P-Atom haben.
- K. Issleib und K. Krech, *Chem. Ber.*, **99**, 1310 (1966).
- M. Baudler und L. Schmidt, *Naturwissenschaften* **46**, 577 (1959).
- M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt und H. Strabel, *Naturwissenschaften* **52**, 345 (1965); M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt, H. Strabel und J. Dobbers, *Naturwissenschaften* **52**, 345 (1965); M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt und M. Kemper, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **388**, 125 (1972).
- P. Junkes, M. Baudler, J. Dobbers und D. Rackwitz, *Z. Naturforsch.*, **B27**, 1451 (1972).
- E. Wiberg, M. van Ghemen und G. Müller-Schiedmayer, *Angew. Chem.*, **75**, 814 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2**, 646 (1963).
- J. P. Albrand und D. Gagnaire, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8630 (1972).
- J. P. Albrand und J. B. Robert, *J.C.S. Chem. Commun.*, **1976**, 876.
- S. Wolfe, *Accounts Chem. Res.*, **5**, 102 (1972).